Ueber die
Diffusion der Flüssigkeiten.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Facultät

der Universität Strassburg

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

ABSALOM JOHANNISJANZ

aus Alexandropol (Kaukasien).

STRASSBURG
Universitäts-Buchdruckerei von Johann Heinrich Eduard Heitz
Schlauchgasse, 5

1876.

77
2

Ueber die

Diffusion der Flüssigkeiten.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552708_0124

Wenn zwei mischbare Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewicht mit Vorsicht über einander geschichtet werden, so dass die leichtere von beiden auf der schwereren ruht, so findet mit der Zeit ein Durchdringen beider Flüssigkeiten in einander statt, nämlich die untere steigt auf gegen das Gesetz der Schwere und die obere dringt in die specifisch schwerere hinein gegen das Gesetz des Auftriebes. Diese Erscheinung nennt man die Diffusion der Flüssigkeiten.

Geschichtliches.

Die Erscheinung der Diffusion ist seit Langem bekannt, Graham[1] war aber der erste, welcher sie einer umfangreichen wissenschaftlichen Untersuchung unterwarf. Er benutzte bei seinen Versuchen hauptsächlich Wasser und wässerige Lösungen von Salzen, zuweilen auch Säuren, oder andere Flüssigkeiten.

[1] Phil. Trans. 1850, I. Ann. der Chemie und Pharmacie. Bd. LXX, p. 56 und 129.

Seine Methode bestand im Folgenden:

Zur Aufnahme der Flüssigkeiten dienten kleine Fläschchen, die er Solutionsgläser nennt, und die alle in derselben Form gegossen und auf eine gleichmässige Höhe abgeschliffen waren (fig. 1).

Der Versuch wurde in der Weise angestellt, dass das Solutionsglas zunächst bis zum Anfang des Halses mit einer Lösung gefüllt wurde. Alsdann wurde eine kleine Korkscheibe, die mit einem nach oben gerichteten hölzernen Stielchen versehen war, auf die Lösung gelegt. Die Korkscheibe wurde vorher in Wasser getaucht. Hierauf wurde der übrige Theil des Halses mit Hülfe eines spitzen Schwammes mit reinem Wasser so aufgefüllt, dass der am Schwamm hängende Tropfen das Stielchen berührte und durch leichtes Drücken möglichst leise hinabfloss. War auf diese Weise das Solutionsglas ganz mit Wasser angefüllt, so wurde die Korkscheibe entfernt.

Das Solutionsglas mit der Lösung wurde zunächst in ein theilweise gefülltes Wassergefäss[1] gestellt. Dann wurde der Hals des Solutionsglases in oben beschriebener Weise mit destillirtem Wasser aufgefüllt. Zuletzt wurde dasselbe bis zur Höhe von einem Zoll über seine Oeffnung mit Wasser bedeckt. Das Solutionsglas und das Wassergefäss bildeten zusammen eine Diffusionszelle.

Die Salzlösung in der Diffusionszelle stand auf diese Weise mit ungefähr dem fünffachen seines Gewichtes reinen Wassers in freier Communication.

Jedesmal am Ende des Versuches wurde das Solutionsglas mit einer Glasplatte verschlossen und aus dem Wassergefäss herausgenommen. Die in das Wassergefäss übergegangene Menge Salz oder Säure, — das Diffusionsprodukt, wie Graham

[1] «Das Wassergefäss» war ein glatter Cylinder, dessen innere Bodenfläche flach oder schwach concav war, um dem Solutionsglase einen festen Stand zu gewähren.

es nennt, — wurde, wenn es Salz war, zur Trockene verdampft, wenn Säure, mittelst einer Normallösung durch Titriren bestimmt.

Graham machte die Annahme, dass in gleicher Zeit aus den Solutionsgläsern herausdiffundirte Diffusionsprodukte verschiedener Substanzen ihren Diffusionsvermögen proportional sind; und aus einer grossen Anzahl von Versuchen erhielt er folgende Resultate:

1) In gleichen Zeiten treten aus einem, mit irgend einer Salzlösung gefüllten, Gefässe in das umgebende destillirte Wasser Salzmengen über, welche proportional dem Gewicht des anfänglich in der Lösung vorhandenen Salzes sind. Indessen, nur für wenig concentrirte Lösungen ist dieses Gesetz streng richtig.

2) Bei constanter Temperatur scheint die Diffusion sehr gleichmässig fortzuschreiten, die ersten zwei Tage ausgenommen.

3) Eine Erhöhung der Temperatur vermehrt die Menge der diffundirten Substanz beträchtlich.

4) Verschiedene Körper zeigen ein sehr ungleiches Diffusionsvermögen.

5) Mehrere isomorphe Salze besitzen nahezu gleiche Diffusibilität; und es besteht eine Beziehung zwischen dem Diffusionsvermögen und dem Siedepunkt.

Zugleich scheint es, dass das Diffusionsvermögen in gewisser, aber nicht einfacher Beziehung zu dem specifischen Gewicht der Salzlösungen steht.

6) Salze, welche gleich löslich sind, zeigen desshalb noch kein gleiches Diffusionsvermögen.

7) Gemischte Salzmengen, deren Salze sich nicht chemisch verbinden, diffundiren nicht völlig unabhängig von einander; die Ungleichheit in ihren Diffusionsvermögen wird durch die Mischung erhöht.

8) Doppelsalze können eine chemische Zersetzung durch Diffusion erfahren.

Die Annahme von Graham, nach welcher die Verhältnisszahlen der Diffusionsprodukte gleich den Verhältnisszahlen der Diffusionsvermögen sind, wurde später von Beilstein[1] und E. Voit[2] widerlegt; dadurch verlieren die von Graham gefundenen Verhältnisszahlen sehr an Wichtigkeit.

Einige Jahre darauf hat Prof. Fick[3] in einer Arbeit « Ueber Diffusion » der Erscheinung der Diffusion eines gelösten Salzes im Lösungsmittel eine theoretische Grundlage zu geben gesucht, indem er die Hypothese machte, dass die Verbreitung einer gelösten Substanz im Lösungsmittel nach demselben Gesetze vor sich gehe, welches Fourier für die Verbreitung der Wärme in einem Leiter aufgestellt hat und welches Ohm auf die Verbreitung der Elektricität übertragen hat.

Nach dieser Annahme hätte man in der Fourier'schen Theorie das Wort «Wärmemenge» mit dem Worte «Menge der gelösten Substanz» und das Wort «Temperatur» mit «Concentration» zu vertauschen, während die «Diffusionsconstante» dem «Wärmeleitungsvermögen» entspricht.

[1] Ann. der Chemie und Pharm. Bd. 99.
[2] Pogg. Ann. Bd. 130.
[3] Pogg. Ann. Bd. 94, p. 59.

Hat man mithin ein cylindrisches oder prismatisches Gefäss, worin ein Lösungsmittel über eine Lösung geschichtet ist; nimmt man ferner an, dass die Wände des Gefässes gar keinen Einfluss auf die Diffusion haben, und bezeichnet man mit u die Salzconcentration an irgend einer Stelle das Gefässes (nachdem die Diffusion begonnen hat), so soll nach der Theorie u je in einer Horizontalschicht constant sein und nur mit der Erhebung x dieser Schicht über dem Boden des Gefässes und auch mit der Zeit variiren, so dass:

$$u = f(x, t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Nach derselben Hypothese soll ferner in einem Zeitelement der Uebergang der Salzmenge aus einer Schicht in die benachbarte proportional sein dem Querschnitt des Gefässes und der Concentrationsdifferenz beider Schichten, d. h.:

$$ds = - k\, q \frac{\partial u}{\partial x} dt \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

q ist der Querschnitt des Gefässes und k heisst die Diffusionsconstante; k bedeutet mithin diejenige Salzmenge, welche, bei stationärem Zustand, in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit fliessen würde, wenn die Höhe des ganzen Diffusionsgefässes[1] gleich der Längeneinheit wäre und in seinen Enden die Concentrationsdifferenz Eins stattfände. Angenommen wird dabei, dass k von der Concentration nicht abhängt.

Ist der Querschnitt des Gefässes constant, so ist die allgemeine Differentialgleichung der Wärmeleitung und mithin nach der Hypothese von Fick auch des Diffusionsstromes:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

[1] So heisst das Gefäss überhaupt, worin beide Flüssigkeiten über einander geschichtet sind und worin die Diffusion vor sich geht.

die beim stationären Zustand übergeht in:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Um seine Hypothese durch Versuche zu bekräftigen, suchte Fick die obigen Formeln (3) und (4) experimentell zu bestätigen.

Zuerst wurden eine Reihe ganz gleicher cylindrischer Röhren zur Hälfte ihrer Höhe mit gesättigter Kochsalzlösung, zur anderen Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllt. Die Gefässe wurden hierauf vollkommen ruhig sich selbst überlassen und, nach Ablauf verschiedener Zeiten, mittelst eines an einer gezahnten Stange abwärts bewegbaren Hebers entleert, die einzelnen jedesmal $0^m,01$ dicken Schichten in gesonderte Gefässe aufgenommen und deren Concentration aräometrisch bestimmt. Da alle Bedingungen, wie Fick meint, für die verschiedenen Gefässe vollkommen gleich waren, so steht nichts im Wege, die sämmtlichen gefundenen Werthe von u anzusehen als die für einen einzigen Diffusionsstrom in verschiedenen Höhen, zu verschiedenen Zeiten geltenden, und ihre endlichen Differenzen nach der einen und nach der anderen Urvariablen mit der Differentialgleichung zu vergleichen. Es musste also

$$\frac{\frac{\Delta u}{\Delta t}}{\frac{\Delta^2 u}{\Delta x^2}}$$

annähernd constant sein. Die gefundenen Werthe dieses Quotienten schwankten jedoch zwischen sehr weiten Grenzen. Die Ursache dieses Umstandes sucht Fick in der Unvollkommenheit der Methode des Abhebens der Schichten, wobei mischende Strömungen nicht ganz zu vermeiden sind.

Das Integral der Gleichung (4), $u = ax + b$, schliesst in sich den Satz ein: «Die Concentrationen müssen bei stationärem Diffusionsstrom von unten nach oben abnehmen, wie die Ordinaten einer geraden Linie.» Um diesen Satz experimentell zu prüfen, hat Fick folgendes Verfahren benutzt.

Er kittete oben und unten offene Gefässe mit dem einen Ende in ein anderes Gefäss ein, das mit Kochsalzkrystallen angefüllt war, füllte hierauf die ersteren mit Wasser oder schichtenweise mit Salzlösung annähernd von der Concentration, die man in den verschiedenen Höhen im stationären Zustande zu erwarten hat, und stellte hierauf das Ganze in einen grossen Behälter mit Wasser. So zusammengestellt, wurde der Apparat sich selbst überlassen und von Zeit zu Zeit das Wasser in dem äusseren Behälter erneuert. Da die Bodenschicht mit dem Reservoir von Salzkrystallen in Berührung sich befand und fortwährend absolut gesättigte Lösung enthielt, da ferner die Oberflächenschicht, an das reine Wasser grenzend, beständig die Concentration Null behalten musste, so musste sich schliesslich ein stationärer Zustand herstellen. Um dies zu constatiren bestimmte Fick, mit Hülfe eines am Wagebalken hängenden Glaskügelchens, das specifische Gewicht verschiedener Schichten in dem Diffusionsgefässe und fand, dass die Concentrationen von unten nach oben im Ganzen so abnehmen, wie er es erwartete, nur dass diese Abnahme in der Tiefe etwas langsamer war, als oben. Den Grund sucht Fick in dem Umstande, dass der stationäre Zustand noch nicht völlig eingetreten war.

Durch einen anderen Versuch hat er die Diffusionsconstante von Kochsalz zu bestimmen gesucht. Es wurden nämlich drei Röhren von gleichem Querschnitt, aber verschiedener Länge, ganz nach oben beschriebener Methode vorgerichtet und die Salzmengen bestimmt, welche während ein und derselben Zeit aus jeder der drei Röhren in die äussere Flüssigkeit diffundirt waren. Der Apparat wurde vorher lange Zeit sich selbst überlassen, um den stationären Zustand zu erhalten.

Aus der von ihm mitgetheilten Tabelle der besten Versuche erhält man:

	K.	
15°,3	9,55	Die Einheiten, welche bei dieser Rechnung angewandt sind, sind folgende: Als Querschnittseinheit der Querschnitt der Röhren oder die Oberfläche eines Kreises von 1^{cm} Halbmesser, als Längeneinheit 1^{mm}, als Zeiteinheit der Tag.
15°,75	9,57	
16°,25	9,94	
18°	10,79	
18°,5	10,76	
20°	11,07	
20°,5	11,36	
20°,5	11,44	

Beilstein[1] hat eine andere Methode zur Bestimmung der Diffusionsconstante benutzt.

Sein Solutionsglas bestand aus einer unten umgebogenen Glasröhre, deren unteres Ende etwa 1^{mm} über der Umbiegungsstelle eben abgeschliffen war; das obere Ende der Röhre wurde durch einen eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen (fig. 2, a). Zu dem Versuche füllte er das ganze Solutionsglas mit der zu untersuchenden Lösung und setzte es in ein mit destillirtem Wasser gefülltes Gefäss so ein, dass die offene Mündung der Röhre ganz horizontal war und einige Linien hoch mit Wasser bedeckt wurde (fig. 2, b).

Die Versuche wurden mit wenig concentrirten Lösungen angestellt und jedesmal nach 24 oder 48 Stunden unterbrochen. Sollte die Diffusion unterbrochen werden, so wurde das Solutionsglas herausgenommen und der Procentgehalt der übriggebliebenen Lösung aus Wägungen vor und nach dem Eindampfen berechnet.

Beilstein machte auch, wie Fick, die Annahme, dass in einem Zeitelement die aus dem Solutionsglas tretende Salzmenge dem Querschnitt der Mündung des Gefässes, sowie der Concentrationsdifferenz in und ausser desselben proportional sei, mit dem Unterschiede, dass im Gläschen eine mit der Zeit, zwar abneh-

[1] Ann. der Chemie und Pharmacie. Bd. 99-100, p. 165.

mende, aber doch in jedem Zeitmoment durch Strömung eine gleichmässige Dichtigkeit im ganzen Gefäss herrschen soll.

Auf Grund dieser Annahme hat Beilstein eine einfache Formel hergeleitet und mit deren Hülfe eine Reihe von Verhältnisszahlen der Diffusionsconstanten mehrerer Substanzen berechnet.

Da alle seine Versuche, die nie länger als 48 Stunden dauerten, gezeigt haben, dass die Diffusionsconstante einer Substanz, berechnet aus der in den ersten 24 Stunden diffundirten Salzmenge, grösser ausfällt, als die aus der in 48 Stunden diffundirten Salzmenge, so schliesst er daraus, dass der Uebergang einer Salzmenge aus einer Schicht in die benachbarte nicht proportional der Concentrationsdifferenz, sondern grösser ist.

Dagegen haben Wild und Simmler[1] später darauf aufmerksam gemacht, dass die Annahme von Beilstein, dass in jedem Zeitelement in dem Solutionsglase eine gleichförmige Concentration herrsche, unrichtig ist; weil bei der erwähnten Anordnung des Versuches die Diffusion in dem Solutionsglase einen anderen Zustand hervorruft. Vom Rande bis zur Umbiegungsstelle (a) (fig. 3) wird sich nämlich eine viel verdünntere Lösung vorfinden, als in dem längeren Schenkel (b) der Röhre und hier eine weniger dichte Lösung, als im ungebogenen Theile selbst (c), wo gewissermassen die Salzlösung stagnirt. In der Figur (3) ist die verschiedene Concentration in den verschiedenen Theilen der Röhre schematisch so dargestellt, dass die stärkste Concentration durch die dunkelste, die schwächste durch die hellste Schraffirung angedeutet ist. Durch diese Betrachtung kann man, vielleicht, den Mangel an Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung erklärt werden. Damit sind jedoch andere Ursachen nicht ausgeschlossen und es wird am Schlusse der vorliegenden Arbeit eine solche besprochen werden.

[1] Pogg. Ann. Bd. 100, p. 234.

Später haben die Herren Wild und Simmler[1] vorgeschlagen nicht den stationären Zustand, sondern variable Zustände zur Bestimmung der Diffusionsconstante zu benutzen, da es sehr schwierig ist festzustellen, wann der stationäre Zustand mit hinreichender Annäherung eingetreten ist.

Auf Grundlage der Fick'schen Theorie entwickeln sie die Formeln für den Verlauf der Diffusion in einigen bestimmten Fällen und geben einige neue Methoden an, darunter auch optische, zur Beobachtung des variablen Zustandes. Bestimmungen der Diffusionsconstante haben sie aber nicht gemacht.

Unter Annahme der Fick'schen Theorie hat desgleichen Beez[2] zur Bestimmung der Diffusionsconstante aus gewissen variablen Zuständen eine Formel hergeleitet, die nur für einen oben und unten unbegrenzten Strom gilt, die aber auch, wie er bemerkt, für das erste Stadium eines Diffusionsstromes in einem begrenzten Gefässe benutzt werden kann, so lange der Diffusionsstrom weder den oberen, noch den unteren Rand des Diffusionsgefässes erreicht hat.

Er brachte unter eine Wassersäule eine gleich hohe Säule von Kupfervitriollösung, bestimmte durch Senkung eines Triangels von Glas in das Diffusionsgefäss (von etwa 1 Fuss Höhe und 2/3 Fuss Durchmesser) das specifische Gewicht des Triangels und dadurch die Concentration verschiedener Schichten, deren Intervall $2^{mm},85$ betrug, und berechnete so die Diffusionsconstante des Kupfervitrioles für jede Schicht einzeln.

[1] Pogg. Ann. Bd. 100, p. 217.

[2] Zeitschrift für Math. und Physik, von Schlömilch, etc. Bd. 4, p. 212.

Aus drei Versuchsreihen erhielt Beez folgende Mittelwerthe für k.

Versuch I. (vom 5. Juni 4^h20^m bis 9. Juni 11^h-12^h).
Temperatur 20°-23° . . . . . k = 0,381
» II. (vom 24. Juni 3^h-4^h bis 3. Juli 3^h30^m-4^h40^m).
Keine Temperaturangabe . . . . . k = 0,378
» III. (vom 5. Juli 4^h15^m bis 8. Juli 3^h15-4^h30).
Keine Temperaturangabe . . . . . k = 0,373

Die Werthe von k einer einzelnen Versuchsreihe zeigen grosse Abweichungen unter einander (über 20%), aber die mittleren Werthe aus jeder der drei Versuchsreihen stimmen gut mit einander überein[1].

In einer anderen Arbeit[2] versucht Beez die Diffusionsgesetze, ohne Hülfe von partiellen Differentialgleichungen und nur aus dem Principe des chemischen Gleichgewichtes, herzuleiten. Indessen hat S. May[3] gezeigt, dass die von Beez so hergeleiteten Diffusionsgesetze doch unter Zuhülfenahme der Fourier'schen Hypothese gewonnen sind.

Die umfangreichste und sorgfältigste Untersuchung, in wie weit die Diffusion der von Fick aufgestellten Differentialgleichung genügt, ist von E. Voit[4] angestellt.

Seine Methode bestand der Hauptsache nach im Folgenden: Er füllte parallelopipedische, aus planparallelen Glasplatten zusammengesetzte Kästchen bis zu einer gewissen Marke mit destillirtem Wasser; mit Hülfe eines Ausflussröhrchens wurde sodann durch einen Trichter eine Rohr- oder Traubenzuckerlö-

[1] Ueber die Fehler der in der genannten Arbeit vorkommenden Formeln siehe Carl's Repertorium für Experimentalphysik. Bd. XI, p. 191-197.

[2] Zeitschrift für Math. und Physik. Bd. VII. p. 328.

[3] Carl's Repertorium. Bd. XI, p. 195.

[4] Pogg. Ann. Bd. 130, p. 227 und 393.

sung eingefüllt, bis diese wieder gerade an die erwähnte Marke reichte.

Nach passenden Zeiträumen wurde die Concentration der Lösung in verschiedenen Höhen mit Hülfe eines Dubosque-Soleil'schen Sacharimeters, das er an den Schlitten eines Kathetometers anschraubte, bestimmt.

Waren somit die Concentrationen bestimmt und die Höhen gemessen, so berechnete er die Diffusionsconstante durch eine von Wild und Simmler gegebene Formel.

Durch diese Berechnungen stellte sich heraus, dass die Werthe der Diffusionsconstante mit der Concentration scheinbar zunehmen. Voit erklärt diese Erscheinung folgendermassen:

Die Menge des in dem Diffusionsstrom enthaltenen Zuckers ist während der ganzen Beobachtungsdauer constant, diese Menge berechnet sich aus den Versuchen anfänglich zu klein, wächst sodann und erreicht wieder denselben Werth, den sie bei der Füllung hatte. Es kann dies bei dem regelmässigen Wachsen der Zahlen nicht in der Ungenauigkeit der Beobachtungen liegen, sondern nur darin, dass die Angaben des Sacharimeters im Moment der Mischung unrichtig sind. Während der Diffusion, d. h. während die concentrirte Lösung sich in dem Lösungsmittel vertheilt, gibt das Sacharimeter einen viel zu geringen Zuckergehalt an, und zwar ist der begangene Fehler um so grösser, je stärker die Diffusion, oder je stärker der Concentrationsunterschied in den aufeinander folgenden Schichten ist, und erst, wenn die Mischung schon eine ziemlich vollständige ist, wird der Fehler ein kleiner.

Ohne dass man Correctionen an den einzelnen Zahlenresultaten anbringt, darf man sie nicht zur Berechnung von k anwenden, ausser wenn die aus allen Beobachtungen eines Tages gefolgerte Zuckermenge wenigstens näherungsweise mit der bei Beginn der Diffusion gefundenen Menge übereinstimmt.

Bei seinen Versuchen ist eine solche Uebereinstimmung für

Rohrzuckerlösung erst von dem 50ten Beobachtungstag, und für Traubenzuckerlösung von dem 40ten Tag eingetreten.

Er fand dann, dass die Diffusionsconstante k bei einer Temperatur von 14°—15° C.

Für Rohrzucker	0,3144
» Traubenzucker	0,3180

ist.

Die Diffusionsconstante k bedeutet in diesem Falle diejenige Salzmenge, welche beim stationären Zustand in einem Tag durch einen Querschnitt von $1 \square^{cm}$ fliessen würde, wenn die Höhe des ganzen Diffusionsgefässes 1^{cm} wäre und an seinen Enden der Concentrationsunterschied von 1 Gramm stattfände.

Die sacharimetrische Methode zum Studium des Diffusionsprocesses wurde gleichzeitig von Prof. Hoppe-Seyler[1] benutzt, doch wurde dabei keine Diffusionsconstante berechnet.

Zum Schluss möge noch eine, leider, unvollendete Arbeit von S. May[2] erwähnt werden. In derselben macht der Verfasser einige Angaben über die Bestimmung der Diffusionsconstante des schwefelsauren Kali; der schliessliche Werth der Constante ist aber nicht festgestellt worden.

Wenn, wie aus dem Vorstehenden ersichtlich ist, auch bereits eine grosse Anzahl von Untersuchungen über die Diffusion der Flüssigkeiten vorliegt, so sind doch dieselben fast alle nicht geeignet zu zeigen ob und in welchen Grenzen der Vorgang der Diffusion wirklich in Uebereinstimmung mit der von Fick

[1] Medic. chemische Untersuchungen, v. Hoppe-Seyler. Bd. I, p. 1.

[2] Carl's Repertorium für Experimentalphysik. Bd. 11, p. 185.

zu Grunde gelegten Theorie ist. Nur die Versuche von Voit und Beez erlauben eine strenge Vergleichung zwischen Theorie und Versuch; doch geben sie keinen Aufschluss über den Vorgang der Diffusion im ersten Stadium, aber gerade da kommen Processe vor, die einen gewissen Einfluss auf die Werthe der Diffusionsconstante für spätere Tage ausüben.

Der Nachweis, ob und in welchen Grenzen auf die Diffusion eine ähnliche theoretische Behandlung anwendbar ist, wie sie Fourier auf die Wärmeleitung angewandt hat, ist aber von grosser Bedeutung. Mit dem strengen Nachweis einer Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erscheinung würde für weitere experimentelle Untersuchungen ein sicheres Fundament zur Bestimmung von Diffusionsconstanten der verschiedensten Flüssigkeiten gelegt sein. Die Ermittelung dieser letzteren, wie leicht ersichtlich ist und mehrfach hervorgehoben wurde, ist für die Molecularphysik von wesentlichem Interesse.

Maxwell sagt z. B. in «Theory of Heat», p. 259:

«Accurate determinations of the cœfficient of diffusion of liquids and gases are very much wanted, as they furnish important data for the molecular theory of these bodies.»

Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, von Neuem mit einer möglichst einfachen und, wie es scheint, hinleglich fehlerfreien Methode, welche eine leichte Beobachtung des variablen Zustandes der Diffusion erlaubt, die Theorie der Diffusion, wie sie zuerst von Fick ausgesprochen ist, an der Erfahrung zu prüfen.

Ich habe als diffundirende Substanzen diejenigen gewählt, deren sich auch Fick bedient hat, nämlich Kochsalzlösung und Wasser.

Im Folgenden gebe ich eine Darstellung der von mir benutzten Methode und die Resultate, die ich erhielt.

Das Resultat dieser Versuche lässt sich dahin aussprechen, dass die Diffusion zwischen Kochsalzlösung und Wasser, freilich innerhalb ziemlich weiter Grenzen, in Uebereinstimmung mit der Theorie der Diffusion ist, wenn man von der Diffusion in dem ersten Stadium (etwa 24 Stunden) absieht.

Auf die Diffusion in den ersten 24 Stunden ist die Theorie, falls man nicht ausserordentlich complicirte Grenz- und Anfangsbedingungen einführen will, nicht anwendbar. Am Schluss der Arbeit werde ich zu zeigen suchen, woher die Abweichungen im Gange der Diffusion beim Beginn derselben rühren.

Dass es mir nicht gelungen ist, die Diffusionsconstante aus den einzelnen Beobachtungen im späteren Verlauf der Diffusion in engere Fehlergrenzen einzuschliessen, kann, so viel ich sehe, nur davon herrühren, dass es eben nicht möglich ist, kleine Temperaturschwankungen und damit Strömungen in der Flüssigkeit auszuschliessen.

Ich würde die Zahl der Versuche noch vermehrt haben, wenn dieselben nicht so ausserordentlich zeitraubend und mühsam wären.

Ich lasse nun zunächst die Beschreibung der Methode folgen.

Die Methode.

Die Herren Wild und Simmler[1] haben bereits früher vorgeschlagen ein prismatisches oder cylindrisches Gefäss von constantem Querschnitt zu nehmen, worin eine Säule vom Lösungsmittel, z. B. Wasser, über einer solchen von Salzlösung geschichtet, ist und die Concentration u an irgend einer Stelle des Diffusionsgefässes zu irgend einer Zeit durch Ermittelung des Brechungsexponenten der Lösung an der betreffenden Stelle zu bestimmen. Bei solcher Anordnung des Versuches hat man einen variablen Zustand der Diffusion.

[1] Pogg. Ann. Bd. 100. P. 228-231.

Ein particuläres Integral der für variable Zustände geltenden Differentialgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

ist:

$$u = e^{-m^2 k t} (A \operatorname{Cos} mx + B \operatorname{Sin} mx).$$

Durch Bestimmung der Constanten dieses Integrals aus den gegebenen Anfangs- und Grenzbedingungen[1] des Versuches haben Wild und Simmler für die Concentration u an irgend einer Stelle x der Flüssigkeitssäule (von der Oberfläche an gerechnet) die folgende Formel hergeleitet:

$$u = \frac{u_0 h_1}{H} - \frac{2u_0}{\pi} \sum_{p=1}^{p=\infty} \frac{1}{p} \operatorname{Sin} \frac{p\pi}{H} h \operatorname{Cos} \frac{p\pi}{H} x \, e^{-\left(\frac{p\pi}{H}\right)^2 kt} \ldots (5)$$

Ist

$$h = h_1 = \frac{H}{2},$$

so geht diese Gleichung in die folgende über:

$$u = \frac{u_0}{2} - \frac{2u_0}{\pi} \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{(-1)^p}{2p+1} \operatorname{Cos} \frac{2p+1}{H} \pi x \, e^{-\left(\frac{2p+1}{H}\pi\right)^2 kt} \ldots (6)$$

u_0 ist die ganze Concentration, h die Höhe der Wassersäule, h_1 die Höhe der Salzlösung, und $h + h_1 = H$; p nimmt in der ersten Formel alle Werthe von 1 bis ∞, in der zweiten alle Werthe von 0 bis ∞ an.

[1] Diese Bedingungen sind:

$$u_{(x=0)} = 0, \; u_{(x=h)} = 0 \text{ für } t = 0.$$

$$\frac{\partial u}{\partial x}_{(x=0)} = 0, \; \frac{\partial u}{\partial x}_{(x=H)} = 0 \text{ für jedes t.}$$

Es kann mithin, wenn zugehörige Werthe von x, u und t beobachtet sind, mittelst der obigen Formel die Diffusionsconstante gefunden werden.

Die Bestimmung der Concentration durch Beobachtung des Brechungsexponenten ist nicht bloss eine sehr mühsame, sondern auch eine ziemlich unsichere, wie eine einfache Ueberlegung ergibt.

Ich habe im Folgenden eine einfache optische Methode zur Bestimmung der Concentration an verschiedenen Stellen während des variablen Zustandes benutzt, welche von den hauptsächlichen störenden Fehlerquellen der oben genannten Methoden frei ist.

Das Princip dieser Methode, deren Hauptgedanken ich Herrn Prof. Kundt verdanke, ist im Allgemeinen Folgendes:

Hat man ein parallelopipedisches mit planparallelen Glaswänden begrenztes Gefäss und hängt man hinter dasselbe einen schwarzen Faden, so ist das Bild des Fadens durch das Gefäss gesehen bekanntlich eine gerade Linie. Es bleibt noch eine gerade Linie, wenn in dem Gefässe eine homogene Flüssigkeit, z. B. Wasser, sich befindet.

Denken wir uns jetzt ein dreieckiges, gleichseitiges Prisma (mit Fussschrauben versehen) auf den Boden des Gefässes so gestellt, dass dessen eine Seite d b (fig. 4) zu zwei parallelen Flächen des Gefässes senkrecht steht. Befindet sich in dem Prisma, ebenso wie in den äusseren Gefässe Wasser und hängt der Faden dem Prisma gegenüber, so erscheint er durch Wasser und Prisma gesehen, wiederum als eine gerade Linie. Erlauben die hohen unter dem Prisma angebrachten Fussschrauben den Faden zugleich einerseits zwischen dem Boden des Prismas und dem des Gefässes und andererseits durch das Prisma selbst zu sehen, so ist das Bild des Fadens eine einzige gerade Linie.

Befindet sich dagegen in dem Prisma anstatt des Wassers irgend eine andere Flüssigkeit, so besteht das Bild des Fadens

aus zwei scharf getrennten Linien, aus demjenigen Theile a b (fig. 5), der durch diese Flüssigkeit im Prisma gebrochen wird, und aus dem relativ ungebrochenen Theile des früheren Bildes c d.

Sind in dem Prisma zwei Flüssigkeiten über einander geschichtet, z. B. in dem unteren Theile eine Salzlösung ganzer Concentration und oben Wasser, bilden beide noch eine scharf begrenzte Trennungsfläche f g (fig. 6), und befindet sich in dem äusseren Gefässe Wasser, so besteht das Bild des Fadens aus drei getrennten Theilen : a b, c d und k l, unter welchen k l dieselbe Lage hat, wie a b. Aber schon beim Beginn der Diffusion fängt eine allmähliche Verschmelzung der Linien a b und c d an ihren Enden b und c an, und das Bild des Fadens nimmt die Form einer Curve AB an (fig. 8a), die wir Concentrationscurve nennen wollen.

Jeder Punkt dieser Curve entspricht einer gewissen Concentration, die zwischen der Maximal- und der Minimal-Concentration der Flüssigkeitssäule liegt.

Hat man ferner in dem äusseren Gefäss anstatt des Wassers eine Lösung, deren Concentration zwischen der Maximal- und der Minimal-Concentration des Prismas liegt, so hat k l (fig. 6), wie leicht zu verstehen ist, immer eine Lage zwischen a b und c d.

Bringt man jetzt das Fadenkreuz eines Kathetometers mit k l in Coïncidenz und geht man mit dem Fernrohre in einer verticalen Ebene hinauf, dann bezeichnet der Schnittpunkt des Fadenkreuzes mit der Concentrationscurve den Punkt, resp. die horizontale Schicht, wo die nämliche Concentration vorhanden ist, wie in dem Behälter selbst.

Wie man sieht, ist das Verfahren sehr einfach.

Zum besseren Verständniss möge die Methode noch einmal kurz zusammengefasst werden.

Schichtet man in dem Prisma Wasser über eine Salzlösung ganzer Concentration und giesst man in den Behälter eine Lö-

sung desselben Salzes, aber von kleinerer Concentration, z. B. 3/4 u_o, 1/4 u_o, 1/8 u_o, u. s. w., lässt man das Fadenkreuz des Kathetometers mit dem Bilde des Fadens unter dem Prisma zusammenfallen, geht man nachher mit dem Fernrohre in der verticalen Ebene hinauf, so bezeichnet der Schnittpunkt des Fadenkreuzes mit der Concentrationscurve die Lage derjenigen Schicht, welche die nämliche Concentration besitzt, wie die Lösung in dem Behälter.

Ermittelt man somit die Lage einer gewissen Concentration und macht man dieselbe Bestimmung jede 24 Stunden, vom Anfang der Diffusion an gezählt, so hat man in den Formeln (5 und 6) für ein bestimmtes u eine Anzahl zugehöriger Werthe von x und t.

Anordnung der Apparate.

In einem kleinen Zimmer mit steinernem Fussboden, in welchem die Temperaturschwankungen während 24 Stunden 2° C. und während der ganzen Versuchsdauer 3° C. selten überschritten haben, war auf einem grossen, sehr soliden Tisch auf einer eisernen, mit Stellschrauben versehenen Platte mein Apparat aufgestellt, und in einer Entfernung von ungefähr $1^m,5$ von dem Apparate auf einer isolirten Steinplatte befand sich das Kathetometer.

Der Behälter war sorgfältig gearbeitet; seine Wände sowie sein Boden bestanden aus polirten, planparallelen Glasscheiben. Die Wände standen ganz senkrecht zum Boden, dem andererseits bei jedem Versuche mit Hülfe einer Libelle eine genau horizontale Lage gegeben wurde.

In den Behälter stellte ich meistens zwei dreiseitige Prismen, die mit Fussschrauben versehen waren. Die Prismen wurden vor jedem Versuche sorgfältig gereinigt, und alle äusseren Metallflächen mit einer dünnen Schicht von Schellack überzogen.

Ich habe meine Versuche nur mit Kochsalzlösung und Wasser angestellt. Vor jedem Versuche wurden beide Flüssigkeiten sorgfältig filtrirt und durch langes Kochen luftfrei gemacht.

Zuerst goss ich in den Behälter vorsichtig, um jede Verrückung der Prismen aus den einmal gegebenen Lagen zu vermeiden, die Lösung 1/8 u_0 Concentration; brachte nachher in jedes der Prismen je 100^{cc} Wasser und mass die Höhen dieser Wassersäulen mit Hülfe des Kathetometers. Sodann wurde mit Hülfe eines fein ausgezogenen Hebers oder häufiger eines Ausflussröhrchens (von etwa 1^{mm} Durchmesser) 100^{cc} concentrirte Kochsalzlösung (u_0) unter das Wasser hineingebracht (fig. 7). Trotz der Sorgfalt, mit der diese Operation jedesmal vorgenommen wurde, haben genaue Messungen gezeigt, dass selten die Höhen der Flüssigkeiten absolut gleich ausfielen.

Jedes Prisma wurde mit einer Glasplatte, deren Ränder mit Fett geschmiert waren, bedeckt, sowie auch der Behälter, in den ich vorher noch zwei Thermometer in gegenüber liegende Ecken stellte.

Hinter den Behälter, an einen festen horizontalen Stab in einer der Wand des Behälters parallelen Ebene, gegenüber jedem Prisma, wurde ein Loth an einem schwarzen dünnen Seidenfaden gehängt. Die Bilder dieser Fäden waren es, die mir bei den Versuchen die Concentrationscurve lieferten (fig. 8).

Die Messungen geschahen meistens mit einem französischen, manchmal auch mit dem Kathetometer von Breithaupt. Meine Vorversuche hatten gezeigt, dass bei einiger Vorsicht die einmal gegebene verticale Lage des Kathetometers wochenlang unverändert blieb. Vorsichtshalber habe ich während der Versuchsdauer die Lage der Oberfläche der Flüssigkeitssäule in dem Prisma an dem Kathetometer mindestens dreimal abgelesen und fast immer die ursprüngliche gefunden.

Bei den Messungen stellte ich zuerst das Fernrohr horizontal, brachte sein Fadenkreuz mit dem unter dem Prisma sichtbaren

Theile des Fadenbildes in Coïncidenz, schraubte das Kathetometer fest an, und ging mit dem Fernrohre in der verticalen Ebene hinauf, stellte das Fernrohr noch einmal horizontal, wenn es aus dieser Lage herausgekommen war und brachte das Fadenkreuz mit der Concentrationscurve in Coïncidenz. Jede Ablesung machte ich mindestens dreimal. Die Ablesungen wurden alle 24 Stunden, vom Anfang des Versuches an gezählt, gemacht.

Ich habe häufig ein Kerzenlicht während meiner Ablesungen gebraucht. Dasselbe wurde nicht weit von dem Apparate gestellt, um den Hintergrund, wo die Fäden aufgehängt waren, etwas heller zu machen. Die Temperatur des Zimmers wurde dadurch sichtbar nicht im mindesten geändert.

Dieselbe wurde durch ein Rumford'sches Max.- und Min.-Thermometer und noch durch einige andere Thermometer bestimmt.

Vor dem einzigen Fenster des Zimmers, welches immer geschlossen war, befand sich ein Reservoir, das ich während der Versuchsdauer voll reinen Wassers hielt. Die Wasseroberfläche war ziemlich gross, was dazu beitragen konnte die Luft immer gesättigt mit Wasserdampf zu halten, um jede merkliche Verdunstung in dem Versuchsapparate zu verhindern.

Resultate.

Nach einer grösseren Anzahl von Vorversuchen, die ich anstellte, um mich mit den Beobachtungen vertraut zu machen, auch die etwaigen Fehlerquellen der Methode kennen zu lernen, habe ich vier definitive Versuchsreihen durchgeführt. Bei den drei ersten Versuchsreihen standen in dem weiteren Behälter zwei Diffusionsprismen (fig. 8), bei der vierten nur eins.

Zur Berechnung der Diffusionsconstante aus den ersten drei Versuchsreihen habe ich die Formel (5), bei dem letzten Versuche die Formel (6) benutzt, weil in diesem Falle die Bedingung, dass $h = h_1$ ist, erfüllt war.

Die in der Rechnung gebrauchten Einheiten sind als Längeneinheit Centimeter, als Flächeneinheit $\square^{cm}$, als Zeiteinheit der Tag und als Gewichtseinheit das Gramm. Alsdann ist die Diffusionsconstante diejenige Salzmenge, welche beim stationären Zustand in einem Tag durch 1 $\square^{cm}$ fliessen würde, wenn die Höhe der Flüssigkeitssäule gleich 1 Centimeter und die Concentrationsdifferenz an beiden Enden der Flüssigkeitssäule ein Gramm wäre.

Was die Rechnung anbetrifft, so habe ich folgendes zu bemerken. Je grösser t in der von mir benutzten Reihe ist, desto rascher convergirt bekanntlich dieselbe. Auf keinen Fall darf man sich für die ersten Versuchstage mit dem ersten, oder dem ersten und zweiten Gliede der Reihe begnügen, da die Werthe der folgenden Glieder relativ zu dem Werthe des ersten ziemlich gross ausfallen können. Ich habe immer soviel Glieder benutzt, bis der absolute Werth der letzten von ihnen höchstens 0,001 von dem Werthe des ersten erreichte. Von dem 8ten-10ten Tage an genügte es zwei oder drei Glieder zu nehmen.

Ich lasse nun zunächst die Beobachtungen der vier Versuchsreihen folgen. Die erste Columne in denselben enthält die Zeit der Ablesung. Unter x befinden sich die durch das Kathetometer bestimmten Lagen der 1/8 u_c Concentration, gerechnet von der Oberfläche an; unter $h-x$ die Abstände derselben Concentration von der ursprünglichen Trennungsfläche. Die Columne, welche mit k überschrieben ist, enthält die aus jeder einzelnen Beobachtung berechneten Diffusionsconstanten.

Die Werthe von k wurden erst aus den Beobachtungen vom 6ten Tage an berechnet; für die kleineren Werthe von t convergirt die Reihe so langsam, dass eine Berechnung von k sehr mühselig ist.

Versuch I.

Anfang des Versuches 14. Sept. 1875. Es ist der Diffusionsgang 1/8 uo Concentration beobachtet worden.

Prisma I

$h = 5^{cm},626$
$h_1 = 5^{cm},710$
$H = 11^{cm},336$
$T = 13° - 16°C$

Zeit der Ablesungen.				x	h—x	k
t.				cm.	cm.	
1.	September	15.	9 h. 50 m.	4,466	1,160	
2.	»	16.	»	4,106	1,520	
3.	»	17.	»	3,748	1,878	
4.	»	18.	»	3,499	2,127	
5.	»	19.	»	3,278	2,348	0,475
6.	»	20.	»	3,021	2,605	0,469
7.	»	21.	»	2,860	2,766	0,466
8.	»	22.	»	2,651	2,975	0,469
9.	»	23.	»	2,320	3,306	0,504
10.	»	24.	»	2,108	3,518	0,520

Versuch I.

Prisma II

$h = 5^{cm},50$

$h_1 = 5^{cm},60$

$H = 11^{cm},10$

Zeit der Ablesungen.				x	h—x	k
t.				cm.	cm.	
1.	September	15.	10 h. 10 m.	4,273	1,227	
2.	»	16.	»	3,928	1,572	
3.	»	17.	»	3,570	1,930	
4.	»	18.	»	3,286	2,214	
5.	»	19.	»	3,072	2,428	
6.	»	20.	»	2,860	2,640	0,420
7.	»	21.	»	2,589	2,911	0,430
8.	»	22.	»	2,418	3,082	0,427
9.	»	23.	»	2,008	3,492	0.445
10.	»	24.	»	1,658	3,842	0,478

Versuch II.

Anfang des Versuches 22. Oktober 1875.

Prisma I

$h = 5^{cm},570$
$h_1 = 5^{cm},710$
$H = 11^{cm},280$
$T = 13^{o} - 15^{o}C.$

Zeit der Ablesungen.				x	h—x	k
t.				cm.	cm.	
1.	Oktober	23.	10 h. 25 m.	4,644	0,926	
2.	»	24.	»	—	—	
3.	»	25.	»	3,951	1,619	
4.	»	26.	»	3,715	1,855	
5.	»	27.	»	3,374	2,196	
6.	»	28.	»	3,254	2,316	
7.	»	29.	»	3,106	2,464	0,433
8.	»	30.	»	2,920	2,650	0,439
9.	»	31.	»	2,708	2,862	0,431
10.	November	1.	»	2,526	3,044	0,421
11.	»	2.	»	2,136	3,434	0,420
12.	»	3.	»	1,905	3,665	0,424
13.	»	4.	»	1,648	3,922	0,425
14.	»	5.	»	—	—	—
15.	»	6.	»	0,988	4,582	0,441

Versuch II.

Prisma II

$h = 5^{cm},486$ $\quad H = 11^{cm},166$

$h_1 = 5,680$

Zeit der Ablesungen.				x	h—x	k
t.				cm.	cm.	
1.	Oktober	23.	10 h. 43 m.	4,358	1,128	
2.	»	24.	»	—	—	
3.	»	25.	»	3,660	1,826	
4.	»	26.	»	3,346	2,140	
5.	»	27.	»	3,170	2,316	
6.	»	28.	»	2,878	2,608	
7.	»	29.	»	2,730	2,756	0,415
8.	»	30.	»	2,484	3,002	0,427
9.	»	31.	»	2,254	2,232	0,433
10.	November	1.	»	1,865	3,621	0.466
11.	»	2.	»	1,601	3.885	0,463
12	»	3.	»	1,259	4,227	0,465
13.	»	4.	»	0,915	4,571	0,447
14.	»	5.	»	—	—	—
15.	»	6.	»	0,174	5,312	0,420

Versuch III.

Anfang 6. Dezember 1875.

Prisma I

$h = 5^{cm},709$
$h_1 = 5^{cm},661$
$H = 11^{cm},370$
$T = 7^{\circ} - 10^{\circ}$ C.

Zeit der Ablesungen.				x	h—x	k
t.				cm.	cm.	
1.	Dezember	7.	6 h.	4,475	1,234	
2.	»	8.	»	4,185	1,524	
3.	»	9.	»	3,612	2,097	
4.	»	10.	»	3,420	2,289	
5.	»	11.	»	3,146	2,563	
6.	»	12.	»	2,890	2,819	0,482
7.	»	13.	»	2,485	3,224	0,504
8.	»	14.	»	2,142	3,567	0,495
9.	»	15.	»	—	—	—
10.	»	16.	»	1,131	4,578	0,571
11.	»	17.	»	0,865	4,844	0,550

Versuch III.

Prisma II

$h = 5^{cm},788$
$h = 5^{cm},705$ $\quad H = 11^{cm},443$

Zeit der Ablesungen.				x	h—x	k
t.				cm.	cm.	
1.	Dezember	7.	6 h. 15 m.	4,627	1,161	
2.	»	8.	»	4,335	1,453	
3.	»	9.	»	3,927	1,861	
4.	»	10.	»	3,660	2,128	
5.	»	11.	»	3,290	2,498	
6.	»	12.	»	3,055	2,733	
7.	»	13.	»	2,985	2,803	0,463
8.	»	14.	»	2,745	3,043	0,460
9.	»	15.	»	—	—	—
10.	»	16.	»	2,005	3,783	0,534
11.	»	17.	»	1,675	4,113	0,532

Versuch IV.

Anfang 6. Januar 1876.

$h = 5^{cm},648$
$h_1 = 5^{cm},652$
$H = 11^{cm},300$
$T = 7^{o} - 10^{o}$ C.

Zeit der Ablesungen.				x	h—x	k
t.				cm.	cm.	
1.	Januar	7.	10 h.	4,503	1,145	
2.	»	8.	»	4,169	1,479	
3.	»	9.	»	3,842	1,806	
4.	»	10.	»	3,561	2,087	
5.	»	11.	»	3,431	2,217	
6.	»	12.	»	3,195	2,453	
7.	»	13.	»	2,948	2,700	0,419
8.	»	14.	»	2,766	2,882	0,390
9.	»	15.	»	2,525	3,123	0,406
10.	»	16.	»	2,280	3,368	0,417
11.	»	17.	»	1,941	3,707	0,443
12.	»	18.	»	1,403	4,245	0,482
13.	»	19.	»	1,162	4,486	0,469

Meine Versuche haben, wie man sieht, keinen direkten Beweis dafür geliefert, dass die Werthe der Diffusionsconstante bei höheren Temperaturen grösser ausfallen, als bei niederen. Im Gegentheil, die Versuchsreihe III hat bei einer niedrigeren Temperatur sogar grössere Werthe geliefert.

Betrachtet man nun die Werthe von k einer einzelnen Versuchsreihe (Verticalcolumne), so findet man ziemlich starke Schwankungen (Abweichungen der Zahlen unter einander sogar bis zu 19 %).

Ein bestimmter Gang, welcher eine Veränderung von k mit der Versuchsdauer erkennen liesse, ist in der bei weitem grössten Zahl der Beobachtungen nicht ersichtlich.

Die Beobachtungsmethode ist jedenfalls eine so zuverlässige, dass aus Einstellungsfehlern die Differenzen zwischen den einzelnen Werthen von k nicht erklärt werden können. Diese Abweichungen dürften auf keine andere Ursache zurückgeführt werden können, als auf kleine, oder plötzlich während des Versuches vorkommende Temperaturschwankungen, welche Strömungen in der Flüssigkeit veranlassen und dadurch den Vorgang der reinen Diffusion stören. Ob es möglich sein wird in einem geeigneteren Locale diese Temperaturschwankungen geringer zu machen, als sie bei meinen Versuchen waren (2° bis 3° während der Dauer des Versuches), muss dahingestellt bleiben. Ich bemerke, dass besonders bei der Versuchsreihe III einige plötzliche Temperaturschwankungen vorkamen, die die Resultate von III weniger vertrauenswerth machen, als diejenigen in I, II und IV.

Die mittleren Werthe der Diffusionsconstanten aus den Versuchsreihen sind:

		Mittel.
Versuch I. T = 13° — 16° C.	Prisma I — k = 0,483 Prisma II — k = 0,440	0,461
Versuch II. T = 13° — 15° C.	Prisma I — k = 0,429 Prisma II — k = 0,442	0,435
Versuch III. T = 7° — 10° C.	Prisma I — k = 0,520 Prisma II — k = 0,497	0,508
Versuch IV. T = 7° — 10° C.	» k = 0,432	0,432

Fragt man nun, was man aus den Beobachtungen bezüglich der zu Grunde gelegten Theorie schliessen muss, so wird man die Antwort dahin präcisiren:

Die Beobachtungen, auf welche die Theorie zur Berechnung von k angewandt wurde, widersprechen der Fick'schen Theorie nicht, vielmehr liefern sie eine Bestätigung derselben insofern, als die einzelnen Werthe von k, freilich in ziemlich weiten Grenzen, um die Mittelwerthe schwanken. Ob es je möglich sein wird diese Schwankungen geringer zu machen und mithin die Theorie scharf zu controliren, möchte ich bezweifeln, falls es nicht gelingt die Temperaturschwankungen absolut auszuschliessen.

Reducirt man schliesslich noch die Werthe von k, welche Fick für Kochsalz erhalten, auf dieselben Einheiten, wie diejenige, die wir zu Grunde gelegt haben, so erhält man als Mittel $k = 0{,}336$[1]. Vergleicht man diese Zahl mit den von mir gefundenen, so findet man, dass sie um 20 % kleiner ist.

Die Ursache dieser Nichtübereinstimmung ist vielleicht in dem Umstande zu suchen, dass alle Fick'schen Bestimmungen unter der Voraussetzung gemacht sind, dass bei der Bestim-

[1] Der Werth von k für Na Cl, der aus der Arbeit von Voit angenommen ist und in den Lehrbüchern irrthümlich für den wahren angegeben wird, ist nur eine Verhältnisszahl, die Voit benutzt hat um sie mit Beilstein'schen Zahlen zu vergleichen.

mung der stationäre Zustand der Diffusion eingetreten war. Fick gibt die Grösse der Versuchsdauer nicht an, und da kein genaues Maass zur Constatirung des Eintretens des stationären Zustandes vorhanden ist, so darf man annehmen, dass dieses noch nicht eingetreten war.

Berechnet man für $t = 1$, also für die Dauer des ersten Tages die Diffusionsconstante, so erhält man einen grösseren Werth von k, als aus sämmtlichen Beobachtungen an den späteren Tagen. Die Berechnung von k aus der Einstellung nach 24 Stunden ist freilich sehr unsicher, indessen kann man den Werth leicht in zwei Grenzen einschliessen, deren arithmetischem Mittel k nahezu entspricht.

Der grosse Werth von k für die Diffusionsconstante während des ersten Tages hat sich bei allen Versuchen gezeigt; während die Diffusionsconstante für $t = 2$ sich bereits dem Werth, welchen grosse Werthe von t geben, sehr nähert.

Es entsteht die Frage, woher die grosse Abweichung im Gange der Diffusion, welche durch den grossen Werth von k angezeigt wird, herrührt?

Man konnte zunächst glauben, dass diese Erscheinung daher rühre, dass beim Einbringen der Salzlösung in das Prisma eine theilweise Vermischung derselben mit dem bereits in dem Prisma befindlichen Wasser eintritt. Wenn eine solche auch nicht völlig zu vermeiden ist, so ist dieselbe jedenfalls dadurch, dass der Ausfluss der Salzlösung unter das Wasser durch eine sehr feine Spitze des Hebers oder des Ausflussröhrchens langsam und vorsichtig geschieht, möglichst klein gemacht, was sich schon daraus schliessen lässt, dass jedesmal eine schöne, sehr scharfe, spiegelnde Trennungsfläche entsteht.

Muss eine solche Vermischung beim Zusammengiessen die Diffusion während der ersten Zeit merklich beeinflussen und mithin die zu berechnende Diffusionsconstante für den Anfang fälschen, so ist doch noch eine andere Ursache vorhanden,

welche für die erste Zeit die Diffusion merklich beeinflussen muss; es sind dies die Capillarerscheinungen zwischen den Flüssigkeiten selbst und den Wänden des Diffusionsgefässes. Es ist, soviel mir bekannt, noch niemals darauf aufmerksam gemacht, dass diese Erscheinungen den Diffusiongang am Anfang wesentlich modificiren müssen.

Die Theorie, die wir zu Grunde gelegt, setzt voraus, dass die Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten absolut horizontal sei und die Wände auf beide Flüssigkeiten gar keinen Einfluss ausüben.

Bei der Schichtung zweier Flüssigkeiten von verschiedenen specifischen Gewichten über einander, wenn diese mit Vorsicht geschieht, erhält man aber bekanntlich eine Trennungsfläche, die nie eine absolut horizontale Lage hat; sie ist convex oder concav, je nach der Natur der Flüssigkeiten. Kochsalzlösung und Wasser geben für die erstere eine nach oben convexe Trennungsfläche, die an den Rändern ziemlich steil abfällt. Schwefelkohlenstoff und Benzol geben eine stark nach oben convexe Trennungsfläche; Wasser und Olivenöl eine nach oben concave, u. s. w. Lassen wir die unmischbaren Flüssigkeiten bei Seite, so zeigt die Beobachtung, dass die krumme Trennungsfläche bei den mischbaren nicht gleich verschwindet. Bei Schwefelkohlenstoff und Benzol bleibt sie dem blossen Auge noch einige Tage lang sichtbar.

Diese Thatsache hat insofern eine Bedeutung, als bei dem Diffusionsgange zwischen zwei Flüssigkeiten eine absolut horizontale Schicht nicht in ihrer ganzen Ebene gleiche Concentration besitzt, aber die Fläche gleicher Concentration nahe parallel der ursprünglichen Trennungsfläche bleibt. Bei Kochsalzlösung und Wasser bleibt sie eine Zeitlang convex. Um diese Thatsache auch durch direkte Messung zu bestätigen, habe ich vor dem Prisma gerade gegenüber den Ecken noch zwei Fäden aufgehängt und jetzt die Lagen gleicher Concentration an drei

Orten des Prismas, in der Mitte und in den beiden Grenzschichten dicht neben den Wänden, gemessen. Das Resultat der Messung hat gezeigt, dass in den ersten 24 Stunden die Fläche gleicher Concentration noch eine convexe war, d. h. dass sie neben den Wänden eine niedrigere Lage hatte, als in der Mitte des Prismas.

Es liegt auf der Hand, dass die erwähnte Erscheinung von wesentlichem Einfluss auf die ersten Stadien der Diffusion sein muss; in welchem Sinne dieselben wirkt, lässt sich freilich nicht wohl a priori mit Sicherheit entscheiden. Die Beobachtungen ergaben, dass die während der ersten Zeit durch die Trennungsfläche passirte Salzmenge eine grössere ist, als sie sein müsste, wenn die Diffusion der Fick'schen Theorie exact folgte und Grenz- und Anfangsbedingungen diejenigen sind, welche oben bei unsern Formeln angenommen wurden.

Vielleicht ist der Vorgang dahin zu beschreiben, dass das Wasser von oben sich capillar zwischen die Salzlösung und die Glaswände hinein drängt und dadurch die Salzlösung in dem grössten Theile des Querschnittes nach oben treibt.

Nach Verlauf eines Tages ist, wie schon bemerkt, die Trennungsfläche zwischen den beiden Flüssigkeiten fast völlig verschwunden, alsdann wird auch die Concentration in einer horizontalen Schicht merklich constant sein und damit der Diffusionsgang ein solcher, wie ihn die Theorie zu Grunde legt. Man wird daher aus den Beobachtungen an den folgenden Tagen nahe übereinstimmende Diffusionsconstanten erhalten.

Bemerken muss ich, dass der absolute Werth dieser Constante, wie er oben aus der Beobachtung aus späteren Tagen berechnet wurde, durch die Störung am ersten Tage etwas beeinflusst werden kann. Um dies zu vermeiden, müsste man die Constante eventuell nicht aus den für bestimmte beobachteten Werthe der Lage der Concentration, sondern aus dem Vorrücken

der Concentration für bestimmte Zeitdifferenzen berechnet. Bei der grossen Fehlergrenze der Beobachtungen scheint eine solche Berechnung nicht unnöthig.

Wollte man den Einfluss der Capillarität zwischen den Wänden und der Flüssigkeit genau studiren, so würde man die Diffusionsversuche mit Gefässen von sehr verschiedenem Querschnitt anstellen. Ob es gelingen wird Resultate zu erhalten, welche uns einen sicheren Einblick in die Wirkung dieser Kraft auf die Diffusion liefern, muss dahin gestellt bleiben.

Ich begnüge mich auf den Einfluss der Trennungsfläche und der Wände für die Diffusion in dem ersten Stadium derselben hingewiesen zu haben.

Ob noch andere Ursachen, als die mechanische Mischung beim Zusammengiessen der Flüssigkeiten und die oben besprochene Capillarerscheinung, vorhanden sind, welche die Diffusion im Anfang direkt oder indirekt vergrössern, konnte ich nicht entscheiden.

Die vorstehende Untersuchung wurde im hiesigen physikalischen Laboratorium, unter Leitung des Herrn Professor Kundt ausgeführt, dem ich für seine freundliche Unterstützung meinen wärmsten Dank ausspreche.

Strassburg i/E., Juli 1876.

Strassburg, Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz.

Fig. 6

Fig. 5

Fig. 8 a

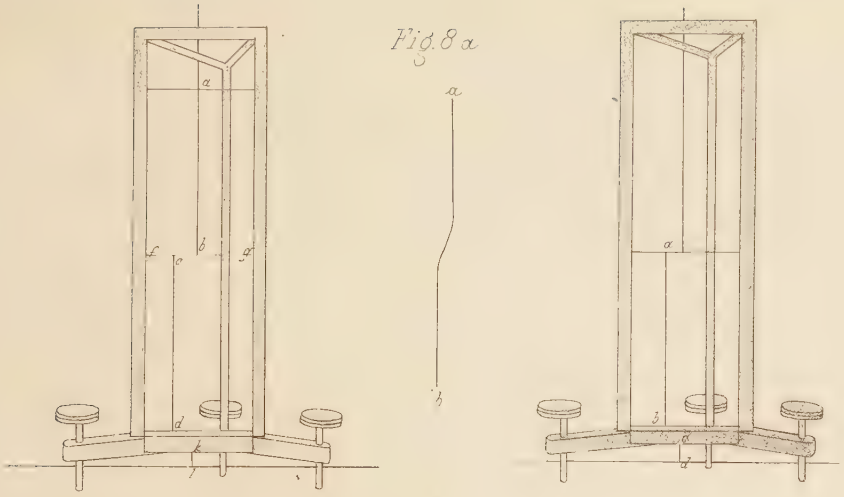


Fig. 1.

Fig. 2. a

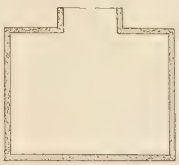


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 2, b

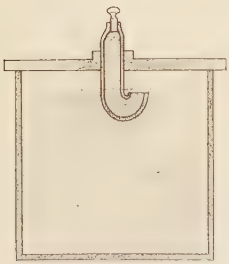
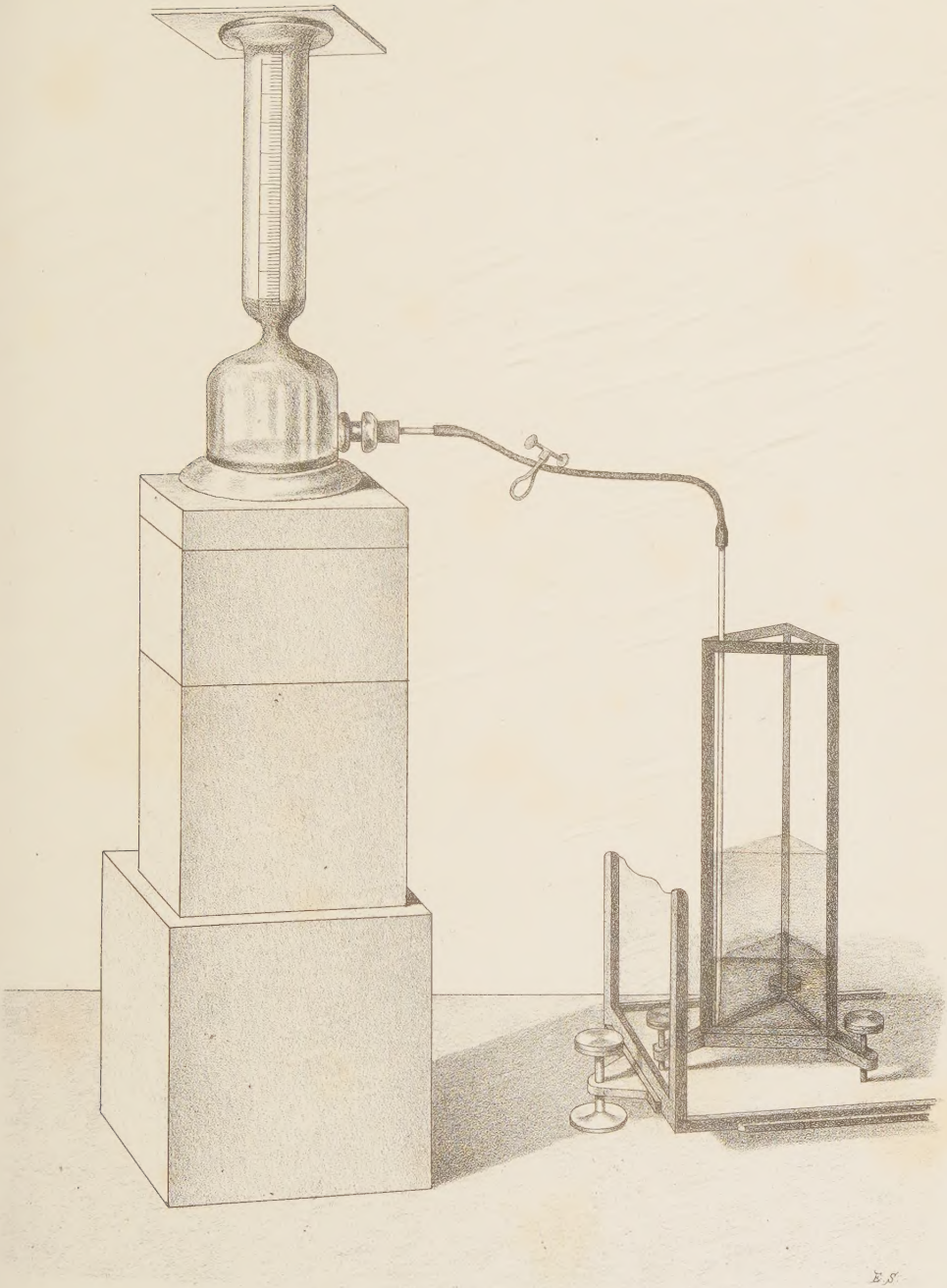


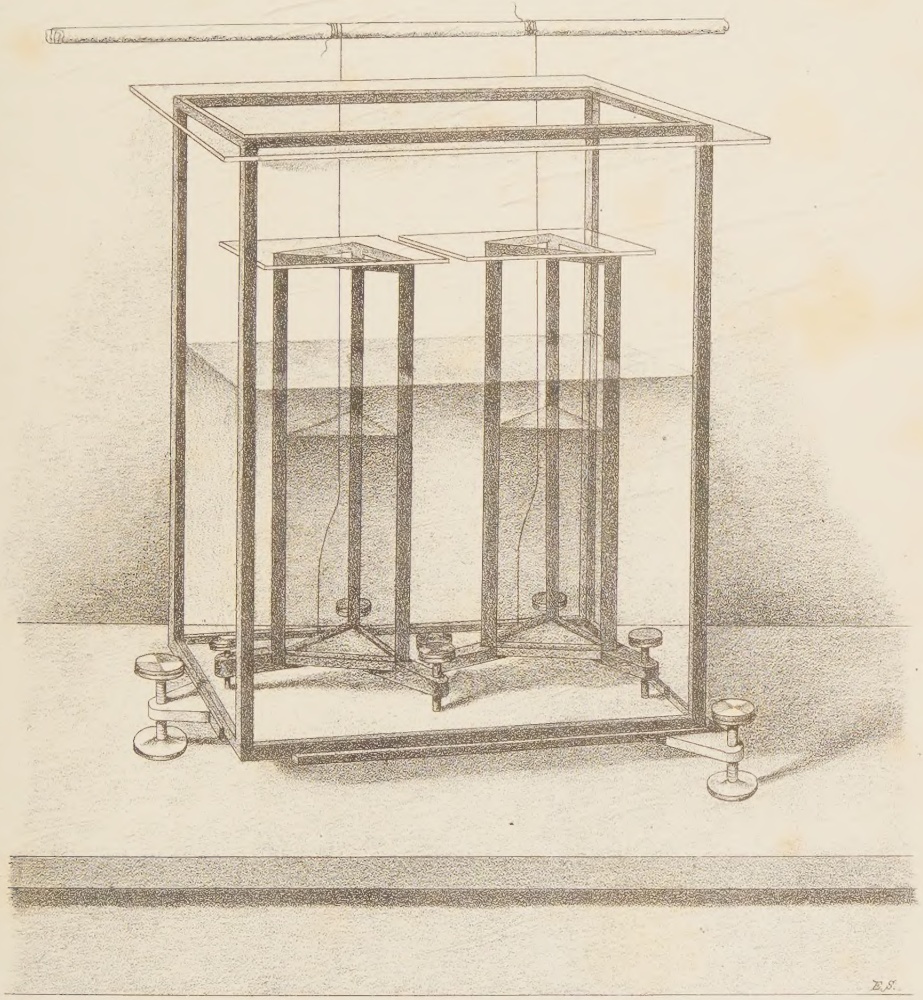
Fig. 7



Lith. Fassoli Strasb.

J. Wettmaack 1876

Fig. 8.



Lith. Fausch Str.

1876.